

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53358

(P2002-53358A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 G 0 1 2
			E 4 J 0 2 7
			H 4 J 1 0 0
28/02		28/02	
C 0 8 F 220/00		C 0 8 F 220/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-242192(P2000-242192)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年8月10日(2000.8.10)	(72) 発明者	山下 明彦 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	正長 健理 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	牧田 健 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セメント混和剤とセメント組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた材料分解抵抗性と流動性を与えるセメント混和剤及びこれを用いた調製に手間のかからないセメント組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系単量体に由来する構成単位(I)、炭素原子数5～30のモノオール類と不飽和カルボン酸系単量体とのエステル化合物に由来する構成単位(II)及び不飽和カルボン酸系単量体に由来する構成単位(III)を必須の構成単位として含有する重合体(A)を必須成分とするセメント混和剤及びこれを用いたセメント組成物。

(2)

特開2002-53358

1

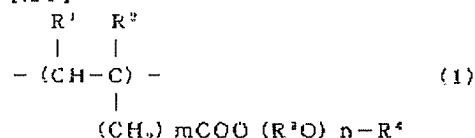
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)で表される構成単位(Ⅰ)、下記的一般式(2)で表される構成単位(Ⅱ)及び下記的一般式(3)で表される構成単位(Ⅲ)を必須の構成単位として含有する重合体(A)を必須成分とするセメント混和剤。

一般式(1)：

【化1】



(但し、式中 R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、mは0～2の数を表わし、R³Oは炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、2～500の数を表わし、R⁴は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わす。)

一般式(2)：

【化2】



(但し、式中 R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は(CH₂)_pCOOX基を表わし、R⁸は炭素原子数5～30の炭化水素基を表わし、Xは水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基又は炭化水素基を表わし、pは0～2の整数を表わす。)

一般式(3)：

【化3】



(但し、式中 R⁹、R¹⁰、R¹¹は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は(CH₂)_qCOOY基を表わし、Yは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、qは0～2の整数を表わし、COOY基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

【請求項2】 請求項1に記載のセメント混和剤。セメント及び水を少なくとも含有するセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント混和剤及びセメント組成物に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリートといったいわゆるセメント配合物において、優れた材料分離抵抗性と流動性とを与えるセメント混和剤及び該セメント混和剤を含有するセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリートやモルタル等によって代表される水硬性組成物中の単位水量を減らし、その施工性と耐久性を向上させることが強く求められてきたが、近年、硬化前の水硬性組成物の流動性をさらに高めたいいわゆる高流動水硬性組成物の開発が盛んに進められている。その典型的な一例として高流動コンクリートがある。この高流動コンクリートは、従来のコンクリートに比べて流動性が高く、自己充填性が優れており、密に配筋された型枠内へ充填する場合であってもバイブレータなどの振動による締め固めが不要で、作業性を向上させることができる水硬性組成物である。この高流動コンクリートは、未だ確立された定義を持たないが、一般にJIS A-1101法によるコンクリートのスランプフロー値が50cm以上、好ましくは50～70cm程度のものとされている。そこで、こうした高流動コンクリートに必要なとされる様な、優れた流動性を得ることのできるいわゆる高性能減水剤の開発が各減水剤メーカーで積極的に行なわれ、現在、ナフタレン系、アミノスルホン酸系及びポリカルボン酸系等が市販されており、最も高い減水率を得ることができるという優れた特徴を有するポリカルボン酸系高性能減水剤においては、種々の水溶性ビニル共重合体が提案されてきている。

【0003】しかしながら、これらの公知の高性能減水剤は、強度面において問題を有している。即ち、コンクリートの流動性を高める為に添加量を増加させた場合、コンクリートの施工後に大量の浮き水(ブリージング)が発生したり、コンクリート中の結合材と骨材との材料分離が著しくなり、骨材どうしが絡み合って充填性が悪くなるという問題がある。このブリージングは、コンクリート中の水分と結合材や骨材との比重の差によってもたらされる一種の分離現象であり、ブリージングが大量に発生すると、コンクリート中の水分が表面に浮き出てくる際に生じる水の通り道によりコンクリート組織の均質性及び緻密性が損なわれ、硬化後に強度低下をきたす。このブリージングを抑制する方法としては、一般的に微粉末や増粘剤を添加することによって粘性を高め、材料分離抵抗性を増す方法がとられているが、配合時の取り扱いや経済性等に問題があり、抜本的な対策とは言えない状況である。

【0004】ところで、従来、オキシアルキレン基を有する水溶性ビニル共重合体においては、オキシアルキレ

50

(3)

特開2002-53358

3

鎖のグラフト構造が立体障害となり、粒子の付着を抑制することにより優れた分散性が発現するものと考えられており、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート系単量体と不飽和カルボン酸系単量体とを必須成分とする多数の水溶性ビニル共重合体が提案されてきている。例えば、特開平8-53522、特開平8-290948、特開平8-290955、特開平9-2855、特開平10-81549号公報等に、第3成分としてアルキル（メタ）アクリレート鎖を用いた種々の共重合体が提案されているが、メチル（メタ）アクリレートやブチル（メタ）アクリレートといったアルキル基の鎖長の短いものが共重合成分として用いられていることから、十分な材料分離抵抗性が得られるものではなかった。

【0005】そして、これらの公報で提案されている以外にも様々な手法を用いて、改良の進められてきたポリカルボン酸系減水剤を用いた場合でも、他の高性能A E減水剤と同じく、性能面及び取り扱いの両面において満足できる、優れた材料分離抵抗性と流動性とを有するセメント組成物は得られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、優れた材料分離抵抗性と流動性とを与えるセメント凝和剤及びこれを用いた調製に手間のかからないセメント組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート系単量体と不飽和カルボン酸系単量体とを必須成分とする水溶性ビニル共重合体において、第3成分として用いる単量体成分について鋭意研究した結果、疎水性の高い特定のアルコールと不飽和カルボン酸とのエステル鎖を共重合した水溶性ビニル共重合体が、増粘剤等の他の凝和剤の併用の必要が無く単独で優れた材料分離抵抗性と流動性とを与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記（1）～（2）に示す、セメント凝和剤及びセメント組成物である。

（1） 下記の一般式（1）で表される構成単位

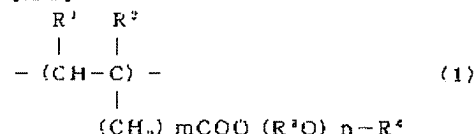
（I）、下記の一般式（2）で表される構成単位（I）

及び下記の一般式（3）で表される構成単位（II）を必須の構成単位として含有する重合体（A）を必須成分とするセメント凝和剤。

【0009】一般式（1）：

【0010】

【化4】



4

【0011】（但し、式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 m は0～2の数を表わし、 R^3O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、2～500の数を表わし、 R^4 は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わす。）

一般式（2）：

【0012】

10 【化5】



【0013】（但し、式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(CH_2)_p COOX$ 基を表わし、 R^8 は炭素原子数5～30の炭化水素基を表わし、 X は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基又は炭化水素基を表わし、 p は0～2の整数を表わす。）

一般式（3）：

【0014】

【化6】



30 【0015】（但し、式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(CH_2)_q COOY$ 基を表わし、 Y は水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、 q は0～2の整数を表わし、 $COOY$ 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。）

（2） 上記（1）に記載のセメント凝和剤、セメント及び水を少なくとも含有してなるセメント組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかるセメント凝和剤及びセメント組成物を詳しく説明する。

【0017】本発明のセメント凝和剤は、前記の一般式（1）で表される構成単位（I）、前記の一般式（2）で表される構成単位（II）及び前記の一般式（3）で表される構成単位（III）を必須の構成単位として含有する重合体（A）を必須成分とすることを特徴とする。重合体（A）は、後述の単量体（d）に由来する構成単位（IV）を含むものでも良い。

【0018】該重合体（A）は、構成単位（I）を与える単量体（たとえば、後述の単量体（a））、構成単位（II）を与える単量体（たとえば、後述の単量体

50

(4)

特開2002-53358

5

5

(b))及び構成単位(III)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(c))を必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができる。単量体成分は、構成単位(IV)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(d))をさらに含むものでもよい。

【0019】重合体(A)を構成する各構成単位の比率は、構成単位(I)、構成単位(II)及び構成単位(III)を必須とするものであれば特に限定されないが、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=1~98/1~98/1~98/0~50(重量%)の範囲が適当であり、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=5~94/1~80/5~94/0~50(重量%)の範囲が好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=10~88/2~70/10~80/0~40(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=15~82/3~60/15~80/0~40(重量%)の範囲がさらに好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=20~76/4~50/20~70/0~30(重量%)の範囲がとりわけ好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=25~75/5~40/20~60/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい。(但し、構成単位(I)、構成単位(II)、構成単位(III)及び構成単位(IV)の合計は100重量%である。)

又、重合体(A)は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体と構成単位(II)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(b))とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体のカルボキシ基の少なくとも1部に対して、アルコキシボリアルキレングリコールを直接エステル化して製造してもよい。

【0020】一般式(1)において、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、mは0~2(好ましくは0)の数を表わし、R³Oは炭素原子数2~18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、2~500の数を表わし、R⁴は、水素原子又は、炭素原子数1~30のアルキル基、炭素原子数6~30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基あるいは炭素原子数2~30のアルケニル基等の炭素原子数1~30の炭化水素基を表わす。

【0021】オキシアルキレン基の平均付加モル数nは、2~500の数であるが、この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の

増大に従い反応性が低下するため、2~300の数が好ましく、5~300の数がより好ましく、10~300の数がさらに好ましく、15~300の数がとりわけ好ましく、20~300の数が最も好ましい。一方、オキシアルキレン基の末端の置換基であるR⁴の炭素原子数の増大に従い親水性が低下することから、親水性と疎水性のバランス確保のためにはR⁴の炭素原子数に従ってオキシアルキレン基の平均付加モル数を選択するのが好ましい。具体的には、R⁴が水素原子又は炭素原子数1~5の炭化水素基の場合には、オキシアルキレン基の平均付加モル数nとしては、2~300の数が好ましく、5~300の数がより好ましく、10~300の数がさらに好ましく、15~300の数がとりわけ好ましく、20~300の数が最も好ましい。他方、R⁴が炭素原子数6~30の炭化水素基の場合には、オキシアルキレン基の平均付加モル数nとしては、50~300の数が好ましく、55~300の数がより好ましく、60~300の数がさらに好ましく、70~300の数がとりわけ好ましい。尚、親水性と疎水性のバランスを確保しやすくするためには、R⁴としては、炭素原子数1~22の炭化水素基が好ましく、炭素原子数1~18の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数1~12の炭化水素基がさらに好ましく、炭素原子数1~6の炭化水素基がさらにまた好ましく、炭素原子数1~5の炭化水素基がとりわけ好ましく、炭素原子数1~3の炭化水素基が最も好ましい。

【0022】オキシアルキレン基R³Oの炭素原子数としては、2~18の範囲内が適当であるが、2~8の範囲が好ましく、2~4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。構成単位(I)として1種類のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。

【0023】本発明で用いられる構成単位(I)を与える単量体(a)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物への炭素原子数2~18のアルキレンオキシドの付加物、あるいは、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1~30の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素原子数3~30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノ

50

(5)

特開2002-53358

7

8

ール等の炭素原子数3～30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール（ベンジルアルコール）、メチルフェノール（クレゾール）、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール（キシレノール）、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6～30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物等が挙げられるが、一般式(1)において、R¹が炭化水素基となる場合に相当する、アルコキシポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物が好ましい。

【0024】単量体(a)の具体例としては、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-1-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-2-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ベンチルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチル-1-ヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、セチルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-エチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-tert-ブチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデシルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ナフトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、

エチレンオキシドを付加させた（メタ）アリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシドを付加させた（メタ）アリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物、プロピレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；メトキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させた（メタ）アリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物等の2種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；等が挙げられる。又、これらの単量体(a)又は構成単位(I)は、2種類以上併用しても良い。

【0025】一般式(2)において、R¹、R²、R³は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は(CH₂)_pCOOX基を表わし、R⁴は炭素原子数5～30の炭化水素基を表わし、Xは水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基又は炭化水素基を表わし、pは0～2の整数を表わす。

【0026】R⁴の炭素原子数は、4以下では疎水性が不足して分離低減効果が得られない為、5～30が好適

(6)

特開2002-53358

9

10

であるが、この炭素原子数が大きくなるにつれて疎水性が高くなり、重合体(A)の親水性と疎水性のバランスがとりにくくなる為、この炭素原子数としては、好ましくは5~22、より好ましくは6~22、さらに好ましくは6~18、とりわけ好ましくは8~18の範囲である。又、炭化水素基の種類としては、アルキル基やアルケニル基等の脂肪族基、芳香族基等、特に限定されないが、親水性と疎水性のバランス等の点で、アルキル基が好ましい。

【0027】本発明で用いられる構成単位(i)を与える単量体(b)としては、炭素原子数5~30のモノオール類、即ち、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数5~30の飽和脂肪族アルコール類、オレイルアルコール等の炭素原子数5~30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数5~30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6~30の芳香族アルコール類と、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類、あるいはマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸類とのエステル化合物等が挙げられる。尚、単量体(a)との共重合性の面から、単量体(b)としては、上記の炭素原子数5~30のアルコール類と(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル化合物(R⁹、R¹⁰、R¹¹が、それぞれ独立に水素原子又はメチル基の場合に相当する)を用いるのが好ましい。

【0028】単量体(b)の具体例としては、1-ペンチル(メタ)アクリレート、1-ヘキシル(メタ)アクリレート、1-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の、各種アルキル(メタ)アクリレート類；(ジ)ブチルマレート、(ジ)2-エチルヘキシルマレート等の、各種アルキルマレート類；(ジ)ブチルフマレート、(ジ)2-エチルヘキシルフマレート等の、各種アルキルフマレート類；等が挙げられる。尚、これら単量体(b)又は構成単位(i)は2種類以上使用しても良い。

【0029】一般式(3)において、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は(CH₂)_qCOOY基を表わし、Yは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、qは

0~2の整数を表わし、COOY基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。

【0030】本発明で用いられる構成単位(i)を与える単量体(c)の具体例としては、不飽和モノカルボン酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。又、不飽和ジカルボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。中でも、R⁹、R¹⁰、R¹¹が、それぞれ独立に水素原子又はメチル基の場合に相当する、不飽和モノカルボン酸系単量体が好ましく、とりわけ(メタ)アクリル酸及びこれらの塩が好ましい。尚、これら単量体(c)又は構成単位(i)は、2種類以上併用しても良い。

【0031】本発明で用いられる構成単位(iv)を与える単量体(d)は、他の単量体成分と共重合可能な単量体であり、単量体(d)の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~4のアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド；前記アルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキレンオキシドを1~50モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~50のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；マレアミド酸と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~50のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒ

(7)

特開2002-53358

11

12

ドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、グリンジル（メタ）アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート、等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～4のアルコールとのエステル；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～3のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、 N -メチロール（メタ）アクリルアミド、 N , N -ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリンジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-ビス（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス（1-プロピル-3-アクリレート）ポリジメチルシロキサン-ビス（1-

プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体；2-アクリロイロキシエチルホスフェート、2-メタクリロイロキシエチルホスフェートなどの不飽和リン酸エステル類；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0032】重合体（A）を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させれば良い。重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料単量体及び得られる重合体（A）の溶解性並びにこの重合体（A）の使用時の便からは、水及び炭素原子数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素原子数1～4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール等が特に有効である。

【0033】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩、アスコルビン酸（塩）、ロンガリット等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120℃の範囲内で行なわれる。

【0034】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50～200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0035】また、得られる重合体（A）の分子重量調節のために、次亜リン酸（塩）やチオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $HS-R^{10}-E$ （ただし、式中 R^{10} は炭素原子数1～2のアルキル基を表わし、 E は-

50

(8)

13

OH、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{COOR}^{11}$ 又は SO_3M 基を表わし、Mは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、 R^{11} は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、 g は1~2の整数を表わす。)で表わされ、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。さらに、重合体(A)の分子

【0036】このようにして得られた重合体(A)は、そのままでもセメント混和剤として用いられるが、水に対する溶解性が不足する様な場合には、水に対する溶解性を向上させて有機溶媒を含まない水溶液の形で取り扱う為に、さらに一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等（好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の一価金属の水酸化物）のアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩をセメント混和剤として用いるのが好ましい。

【0037】重合体(A)の重畳平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」と呼ぶ）によるポリエチレングリコール換算で500~5000、000の範囲が適当であるが、1、000~3000、000の範囲が好ましく、5、000~1000、000の範囲がより好ましく、5、000~80、000の範囲がさらに好ましい。重畳平均分子量が500未満では、材料分離低減性能が低下するために好ましくなく、他方、500、000を超える分子量では、分散性能が低下するために好ましくない。

【0038】本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、即ち、セメント及び石膏等のセメント以外の水硬性材料に混和剤として用いることができる。そして、本発明のセメント混和剤と水硬性材料と水とを含有し、さらに必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（砕石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。上記の水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用し、本発明のセメント混和剤とセメント及び水を少なくとも含有するセメント組成物が最も一般的であるが、使用するセメントには特に限定はない。たとえば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中腐蝕、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウム

特開2002-53358

14

セメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ピーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。又、骨材として、砂利、砕石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0039】本発明のセメント組成物において、その1 m^3 あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100~185 kg/m^3 、使用セメント量250~800 kg/m^3 、水/セメント比（重畳比）=0.1~0.7、好ましくは単位水量120~175 kg/m^3 、使用セメント量270~800 kg/m^3 、水/セメント比（重畳比）=0.2~0.65が推奨され、配合率~高配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300 kg/m^3 以下の低配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0040】本発明のセメント組成物における本発明のセメント混和剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重畳の0.01~5.0%、好ましくは0.02~2.0%、より好ましくは0.05~1.0%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果をもたらされる。上記配合割合が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に5.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。又、本発明のセメント混和剤は、コンクリート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【0041】本発明の重合体(A)は、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用することができるが、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。

【0042】本発明のセメント組成物は、公知のセメント分散剤を含有していても良い。使用可能な公知のセメ

50

15

ント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系（特開平1-113419号公報参照）等が挙げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、（a）成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩、（b）成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／又はその加水分解物及び／又はその塩、（c）成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩からなるセメント用分散剤（特開平7-267705号公報参照）；A成分として（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤（特許公報第2508113号参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステルあるいはポリエチレン（プロピレン）グリコールモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開昭62-216950号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開平1-226757号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特公平5-36377号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体（特開平4-149056号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体（特開平5-170501号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体（特開平6-191918号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体あるいはその加水分解物又はその塩（特開平5-43288号公報参照）；ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩又はそのエステル（特昭58-38380号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特昭59-18338号公報参照）；スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要に応じてこれと共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩（特開昭62-119147号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-271347号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-298555号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及び（メタ）アリルスルホン酸系単量体の中から選ばれた1種以上の単量体との共重合体（特開平7-223852号公報参照）；等が挙げられる。尚、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用も可能である。

(9)

10

20

30

40

50

特開2002-53358

16

ル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体（特開平6-191918号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体あるいはその加水分解物又はその塩（特開平5-43288号公報参照）；ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩又はそのエステル（特昭58-38380号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特昭59-18338号公報参照）；スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要に応じてこれと共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩（特開昭62-119147号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-271347号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-298555号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及び（メタ）アリルスルホン酸系単量体の中から選ばれた1種以上の単量体との共重合体（特開平7-223852号公報参照）；等が挙げられる。尚、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用も可能である。

【0043】尚、上記公知のセメント分散剤を用いる場合、本発明のセメント混和剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、好ましくは5：95～95：5、より好ましくは10：90～90：10の範囲内である。

【0044】さらに、本発明のセメント組成物は、以下の（1）～（2）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）を含有することができる。

（1）水溶性高分子物質；ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸-マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等

(10)

17

の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状）の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

（2）高分子エマルジョン；（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

（3）遅延剤；グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪素化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

（4）早強剤・促進剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；半酸及び半酸カルシウム等の半酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（5）鉱油系消泡剤；燈油、流動パラフィン等。

（6）油脂系消泡剤；動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（7）脂肪酸系消泡剤；オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（8）脂肪酸エステル系消泡剤；グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノ

特開2002-53358

18

ラウレート、ソルビトールトリオレート、天然ワックス等。

（9）オキシアルキレン系消泡剤；（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリアルエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリアル）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

（10）アルコール系消泡剤；オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（11）アミド系消泡剤；アクリレートポリアミン等。

（12）リン酸エステル系消泡剤；リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

（13）金属石鹸系消泡剤；アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（14）シリコン系消泡剤；ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

（15）AE剤；樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル

(11)

特開2002-53358

19

20

硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

（16）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアシルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い。スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

（17）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（18）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（19）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

（20）膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【0045】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分断低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベルリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。尚、上記公知のセメント添加剤（材）は、複数

の併用も可能である。

【0046】特に好適な実施形態としては、次の1）～6）が挙げられる。

【0047】1）①本発明のセメント混和剤、②オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント混和剤に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0048】2）①本発明のセメント混和剤、②炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公

報、特開平9-241056号公報等参照）、③オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。

尚、①のセメント混和剤と②の共重合体との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。尚、③のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント混和剤と②の共重合体との合計量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0049】3）①本発明のセメント混和剤、②分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

【0050】4）①本発明のセメント混和剤、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。尚、①のセメント混和剤と②のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

【0051】5）①本発明のセメント混和剤、②遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、遅延剤としては、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②の遅延剤との配合重量比としては、50：50～99：99、9：91の範囲が好ましく、70：30～99：1の範囲がより好ましい。

【0052】6）①本発明のセメント混和剤、②促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、半酸及び半酸カルシウム等の半酸塩類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤と②の促進剤との配合重量比としては、10：90～99：99、9：91の範囲が好ましく、20：80～99：91の範囲がより好ましい。

【0053】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。尚、例中特に断わりのない限り、「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を表わすものとし、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を表わすものとする。

<製造例1>

50

(12)

特開2002-53358

21

セメント混和剤(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール179.6部、イオン交換水7.2部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)28.8部、2-エチルヘキシルメタクリレート22.5部、メタクリル酸30.8部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.53部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム2.1部とイオン交換水27.9部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和及びイオン交換水で10%濃度に希釈して、重畳平均分子量11,700の共重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(1)を得た。

<製造例2>

セメント混和剤(2)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール179.6部、イオン交換水9.6部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)38.3部、ラウリルメタクリレート15.8部、メタクリル酸28.7部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.46部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム2.1部とイオン交換水27.9部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和及びイオン交換水で10%濃度に希釈して、重畳平均分子量9,900の共重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(2)を得た。

<製造例3>

セメント混和剤(3)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール179.6部、イオン交換水11.3部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)45.0部、ステアリルメタクリレート9.0部、メタクリル酸28.7部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.43部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム2.1部とイオン交換水27.9部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和及び

22

イオン交換水で10%濃度に希釈して、重畳平均分子量13,400の共重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(3)を得た。

<製造例4>

セメント混和剤(4)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール179.6部、イオン交換水13.5部、フェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数10個)54.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート13.5部、メタクリル酸17.9部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.31部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム2.1部とイオン交換水27.9部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和及びイオン交換水で10%濃度に希釈して、重畳平均分子量46,000の共重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(4)を得た。

<製造例5>

比較セメント混和剤(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール179.6部、イオン交換水7.7部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)30.6部、n-ブチルメタクリレート13.5部、メタクリル酸36.6部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.58部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム2.1部とイオン交換水27.9部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和及びイオン交換水で10%濃度に希釈して、重畳平均分子量16,100の共重合体水溶液からなる比較セメント混和剤(1)を得た。

<モルタル試験>上記の本発明のセメント混和剤又は比較セメント混和剤を添加したモルタルを調製し、フロー値と分離水量を測定した。

【例54】モルタル試験はいずれも25℃に調温した材料を用いて25℃雰囲気下で行い、モルタル配合は、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製)400重畳部、豊浦標準砂800重畳部、本発明のセメント混和剤あるいは比較共重合体とオキシアルキレン系消泡剤とを含むイオン交換水250重畳部(水/セメント比(重量比)=0.625)である。本発明のセメント混和剤あるいは比較セメント混和剤の添加量(セメントに

50

(13)

特開2002-53358

23

24

対する混和剤固形分の重量%)は表1に示す。又、オキシアルキレン系消泡剤の添加量は、本発明のセメント混和剤あるいは比較セメント混和剤の添加量(混和剤固形分の重量%)に対し0.5重量%とした。

【0055】モルタルはホバート型モルタルミキサー(ホバート社製、型番N-50)でセメントと砂のみを30秒間低速で空練りした後、上記イオン交換水を添加し3分間中速で混練することにより調製した。得られたモルタルを水平なテーブルに置かれた内径と高さが共に55mmの中空円筒にすり切りまで充填し、混練開始5×10

*分後にこの円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広げたモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。一方、調製したモルタルを500mlのガラス製メスリンダーに500ml充填して静置し、15分、30分、45分、60分後のモルタル上部に分離した水量を測定し、分離水量とした。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

区分	セメント混和剤の種別	添加量 (%)	フロー値 (mm)	分離水量 (ml)				空気量 (%)
				15分後	30分後	45分後	60分後	
実施例1	セメント混和剤(1)	0.4	175	2.5	5	7	8	6.1
実施例2	セメント混和剤(2)	0.4	159	2.5	2.5	4	5	4.1
実施例3	セメント混和剤(3)	0.4	177	5	5	5	5	4.5
実施例4	セメント混和剤(4)	0.5	151	2.5	4	5	5	5.2
比較例1	比較セメント混和剤(1)	0.2	183	25	27	27	27	5.8

【0057】表1から、比較セメント混和剤を添加した

モルタルは、高い流動性は得られるものの分離水量が多いのに対し、本発明のセメント混和剤を添加したモルタルは、優れた流動性を有し、かつ、分離水量が少ないことから材料分離抵抗性が良好であることが分かる。

【0058】尚、本発明のセメント混和剤は、重合反応終了後水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより、アルコールを留去した後にいずれも水溶液として得ることができたので、計量並びにモルタル配合は容易であつ

た。

【0059】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によるセメント混和剤を配合してなるセメント組成物は、高い材料分離抵抗性と優れた流動性を示し、調製も容易であることから、自己充填性のある高流動コンクリートにも用いることができ、モルタルやコンクリート等の水硬性組成物の使用方法並びに施工方法が大幅に改善される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

F I

シーコード(参考)

C 08 F 220/04

C 08 F 220/04

220/18

220/18

220/26

220/26

222/12

222/12

290/06

290/06

// C 04 B 103:40

C 04 B 103:40

(14)

特開2002-53358

F ターム(参考) 4G012 PA04 PB29 PB31 PB32 PC03
 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC09
 AF05 AJ01 AJ08 BA02 BA03
 BA04 BA05 BA06 BA07 BA09
 BA10 BA11 BA12 BA13 BA14
 BA16 BA19 BA20 BA29 CB03
 CB09 CC02 CD00
 4J100 AJ01R AJ02R AJ09R AK02R
 AK08R AK19R AK20R AK31R
 AK32R AL04Q AL05Q AL08P
 AL08Q AL34Q BA04P BA05P
 BA06P BA08P BA09P BC04Q
 BC43P BC43Q CA05 CA06
 DA01 JA15 JA57